

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-123854
(P2003-123854A)

(43) 公開日 平成15年4月25日 (2003. 4. 25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-314334 (P2001-314334)

(22) 出願日 平成13年10月11日 (2001. 10. 11)

(71) 出願人 000005278
株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋1丁目10番1号
(72) 発明者 吉川 雅人
東京都小平市小川東町3-1-1
(72) 発明者 小林 太一
東京都小平市小川東町3-1-1
(72) 発明者 田沼 逸夫
埼玉県狭山市柏原3405-181
(74) 代理人 100100354
弁理士 江藤 聡明

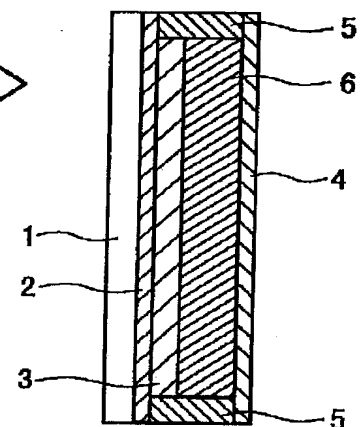
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機色素増感型金属酸化物半導体電極及びその製造方法、並びにこの半導体電極を有する太陽電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低温で簡易に得られる金属酸化物導電体膜を有する有機色素増感型金属酸化物半導体電極及びこれを有する太陽電池を提供すること。

【解決手段】 表面に透明電極2を有する基板1、その透明電極上に形成された金属酸化物半導体膜3、及びその半導体膜表面に吸着した有機色素を含む有機色素増感型金属酸化物半導体電極において、前記金属酸化物半導体が、気相成膜法により形成されていることを特徴とする有機色素増感型金属酸化物半導体電極及びこれを有する太陽電池。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に透明電極を有する基板、その透明電極上に形成された金属酸化物半導体膜、及びその半導体膜表面に吸着した有機色素を含む有機色素増感型金属酸化物半導体電極において、前記金属酸化物半導体膜が、気相成膜法により形成されていることを特徴とする有機色素増感型金属酸化物半導体電極。

【請求項 2】 気相成膜法が、物理蒸着法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法またはプラズマCVD法である請求項 1 に記載の半導体電極。

【請求項 3】 金属酸化物半導体膜が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニオブ、酸化タングステン又は酸化インジウム、或いはこれらの金属酸化物に他の金属若しくは他の金属酸化物をドーピングしたものである請求項 1 又は 2 に記載の半導体電極。

【請求項 4】 金属酸化物半導体膜が、酸化チタンである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の半導体電極。

【請求項 5】 金属酸化物半導体膜が、アナタース型酸化チタンである請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の半導体電極。

【請求項 6】 金属酸化物半導体の膜厚が、10 nm 以上である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の半導体電極。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 に記載の有機色素増感型金属酸化物半導体電極と、この電極に対向して設けられた対電極とからなり、さらに両電極間にレドクス電解質が注入されてなる有機色素増感型太陽電池。

【請求項 8】 表面に透明電極を有する基板の該透明電極上に、ターゲットとして金属及び／又は金属酸化物を用いて、気相成膜法により金属酸化物半導体膜を形成し、その半導体膜表面に有機色素を吸着させることを特徴とする有機色素増感型金属酸化物半導体電極の製造方法。

【請求項 9】 気相成膜法が、物理蒸着法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法またはプラズマCVD法である請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 10】 金属酸化物半導体膜が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニオブ、酸化タングステン又は酸化インジウム、或いはこれらの金属酸化物に他の金属若しくは他の金属酸化物をドーピングしたものである請求項 8 又は 9 に記載の製造方法。

【請求項 11】 金属酸化物半導体膜が、酸化チタンである請求項 8 ～ 10 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 12】 金属酸化物半導体膜が、アナタース型酸化チタンである請求項 8 ～ 11 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 13】 金属酸化物半導体膜の膜厚が、10 nm 以上である請求項 8 ～ 12 のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機色素増感型太陽電池に有利に使用することができる有機色素増感型金属酸化物半導体電極及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、省エネルギー、資源の有効利用や環境汚染の防止等の面から、太陽光を直接電気エネルギーに変換する太陽電池が注目され、開発が進められている。

【0003】太陽電池は、光電変換材料として、結晶性シリコン、アモルファスシリコンを用いたものが主流である。しかしながら、このような結晶性シリコン等を形成するには多大なエネルギーを要し、従ってシリコンの利用は、太陽光を利用する省エネルギー電池である太陽電池の本来の目的とは相反するものとなっている。また多大なエネルギーを使用する結果として、光電変換材料としてシリコンを用いる太陽電池は高価なものと成らざるを得ない。

【0004】光電変換材料は、電極間の電気化学反応を利用して光エネルギーを電気エネルギーに変換する材料である。例えば、光電変換材料に光を照射すると、一方の電極側で電子が発生し、対電極に移動する。対電極に移動した電子は、電解質中をイオンとして移動して一方の電極にもどる。すなわち、光電変換材料は光エネルギーを電気エネルギーとして連続して取り出せる材料であり、このため太陽電池に利用される。

【0005】光電変換材料として、シリコンを用いず、有機色素で増感された酸化物半導体を用いた太陽電池が知られている。Nature, 268 (1976), 402頁に、酸化亜鉛粉末を圧縮成形し、1300℃で1時間焼結して形成した焼結体ディスク表面に有機色素としてローズベンガルを吸着させた金属酸化物半導体電極を用いた太陽電池が提案されている。この太陽電池の電流／電圧曲線は、0.2Vの起電圧時の電流値は約25μA程度と非常に低く、その実用化は殆ど不可能と考えられるものであった。しかしながら、前記シリコンを用いる太陽電池とは異なり、使用される酸化物半導体及び有機色素はいずれも大量生産されており、且つ比較的安価なものであることから、材料の点からみると、この太陽電池は非常に有利であることは明らかである。

【0006】光電変換材料として、前記のように有機色素で増感された酸化物半導体を用いた太陽電池としては、前記のもの以外に、たとえば、特開平1-220380号公報に記載の金属酸化物半導体の表面に、遷移金属錯体などの分光増感色素層を有するもの、また、特表平5-504023号に記載の、金属イオンでドーピングした酸化チタン半導体層の表面に、遷移金属錯体などの分光増感色素層を有するものが知られている。

【0007】上記太陽電池は実用性のある電流／電圧曲

線が得られない。電流／電圧曲線が実用性レベルに達した分光増感色素層を有する太陽電池として、特開平10-92477号公報に、酸化物半導体微粒子集合体の焼成物からなる酸化物半導体膜を用いた太陽電池が開示されている。このような半導体膜は、酸化物半導体微粉末のスラリーを透明電極上に塗布し、乾燥させ、その後500℃、1時間程度で焼成させることにより形成している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記特開平10-92477号公報の太陽電池では、いわゆるゾルゲル法により、酸化物半導体微粒子集合体の焼成物の酸化物半導体膜を形成している。このような形成方法は、塗布後、高温で長時間の加熱が必要なため、基材、透明電極にも耐熱性が要求される。通常の透明電極であるITO等では、このような耐熱性を有していないため、特に耐熱性に優れた透明電極であるフッ素ドーパ酸化スズを用いる必要があるが、フッ素ドーパ酸化スズは、導電性が劣り、太陽電池のような大面積を必要とする用途には不適当である。

【0009】従って、かかる点に鑑みなされた本発明の目的は、低温で簡易に得られる金属酸化物半導体膜を有する有機色素増感太陽電池及びこの電池に有用な有機色素増感型金属酸化物半導体電極を提供することにある。

【0010】また、本発明の目的は、透明電極との接着性に優れ、また色素吸着性に優れ、さらに高効率、高寿命の有機色素増感太陽電池及びこの電池に有用な有機色素増感型金属酸化物半導体電極を提供することにある。

【0011】さらに本発明の目的は、上記有機色素増感型金属酸化物半導体電極の製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、表面に透明電極を有する基板、その透明電極上に形成された金属酸化物半導体膜、及びその半導体膜表面に吸着した有機色素を含む有機色素増感太陽電池において、前記金属酸化物半導体膜が、気相成膜法により形成されていることを特徴とする有機色素増感型金属酸化物半導体電極；及び上記の有機色素増感型金属酸化物半導体電極と、この電極に対向して設けられた対電極とからなり、さらに両電極間にレッドクス電解質が注入されてなる有機色素増感型太陽電池にある。

【0013】上記有機色素増感型金属酸化物半導体電極及び太陽電池において、前記気相成膜法が、物理蒸着法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法またはプラズマCVD法であることが好ましい。金属酸化物半導体膜が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニオブ、酸化タングステン又は酸化インジウム、或いはこれらの金属酸化物に他の金属若しくは他の金属酸化物をドーピングした

ものであることが好ましい。特に酸化チタンで、とりわけアナタース型酸化チタンであることが好ましい。金属酸化物半導体膜の膜厚が、10nm以上であることが好ましい。

【0014】上記有機色素増感型金属酸化物半導体電極は、表面に透明電極を有する基板の該透明電極上に、ターゲットとして金属及び／又は金属酸化物を用いて、気相成膜法により金属酸化物半導体膜を形成し、その半導体膜表面に有機色素を吸着させることを特徴とする製造方法により有利に得ることができる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に図面を参照して、本発明の有機色素増感型金属酸化物半導体電極及び太陽電池の実施の形態を詳細に説明する。

【0016】図1は本発明の有機色素増感太陽電池の実施形態の一例を示す断面図である。

【0017】図1において、基板1、その上に透明電極2が設けられ、透明電極上に分光増感色素を吸着させた金属酸化物半導体膜3が形成され、その上方に透明電極と対向して対電極4が設置されており、側部が封止剤5により封止され、さらに金属酸化物半導体膜3と対電極4との間に電解質（色素溶液）6が封入されている。なお、本発明の金属酸化物半導体電極は、上記基板1、その上に透明電極2及び、透明電極上に分光増感色素を吸着させた金属酸化物半導体膜3から基本的に構成される。

【0018】本発明の金属酸化物半導体電極及びこれを有する有機色素増感型太陽電池は、基板上の透明電極に設けられる金属酸化物半導体膜3が、気相成膜法により、低温で形成されるため、透明電極として特に耐熱性に優れた材料を使用する必要が無く、所望の材料を使用することができる。また基板についても、通常ガラスが用いられるが、このガラスのような耐熱性を持っていない他の材料（例、プラスチック）を使用することもできる。さらに、本発明の気相成膜法により形成される金属酸化物半導体膜3は、微細な結晶構造を有する薄膜であるため、色素吸着性能が向上しており、これにより高効率、高安定性、高寿命を満足する太陽電池を得ることができる。

【0019】上記基板1としては、通常ガラス板であり、通常珪酸塩ガラスである。しかしながら、可視光線の透過性を確保できる限り、種々のプラスチック基板等を使用することができる。基板の厚さは、0.1～10mmが一般的であり、0.3～5mmが好ましい。ガラス板は、化学的に、或いは熱的に強化させたものが好ましい。

【0020】上記透明電極2としては、 In_2O_3 や SnO_2 の導電性金属酸化物薄膜を形成したものや金属等の導電性材料からなる基板が用いられる。導電性金属酸化物の好ましい例としては、 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ （IT

O)、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{ZnO}:\text{F}$ 、 CdSnO_4 を挙げることができる。

【0021】上記透明電極上には、光電変換材料用半導体である、分光増感色素を吸着させた金属酸化物半導体膜が形成される。本発明の金属酸化物半導体としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化アンチモン、酸化ニオブ、酸化タングステン、酸化インジウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウムなどの公知の半導体の一種または二種以上を用いることができる。特に、安定性、安全性の点から酸化チタンが好ましい。酸化チタンとしてはアナタース型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルソチタン酸などの各種の酸化チタンあるいは水酸化チタン、含水酸化チタンが含まれる。本発明ではアナタース型酸化チタンが好ましい。また金属酸化物半導体膜は微細な結晶構造を有することが好ましい。また多孔質膜であることも好ましい。金属酸化物半導体の膜厚が、10nm以上であることが一般的であり、100～1000nmが好ましい。

【0022】本発明では、金属酸化物半導体膜は、気相成膜法（真空成膜法）、例えば物理蒸着法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法またはプラズマCVD法、或いは2極スパッタリング、高周波スパッタリングにより形成されている。特に、スパッタリング法、電子ビーム加熱型真空蒸着法、電子ビーム加熱型イオンプレーティング法が好適で、とりわけスパッタリング法が好ましい。気相成膜の際、ターゲットに金属、金属酸化物が使用されるが、高純度の金属酸化物の使用が好ましい。

【0023】前記のようにして得られた基板上的の酸化物半導体膜表面に、有機色素（分光増感色素）を単分子膜として吸着させる。

【0024】分光増感色素は、可視光領域および／または赤外光領域に吸収を持つものであり、本発明では、種々の金属錯体や有機色素の一種または二種以上を用いることができる。分光増感色素の分子中にカルボキシル基、ヒドロキシアシル基、ヒドロキシル基、スルホン基、カルボキシアシル基の官能基を有するものが半導体への吸着が早いので、本発明では好ましい。また、分光増感の効果や耐久性に優れているため、金属錯体が好ましい。金属錯体としては、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどの金属フタロシアニン、クロロフィル、ヘミン、特開平1-220380号公報、特許出願公表平5-504023号公報に記載のルテニウム、オスミウム、鉄、亜鉛の錯体を用いることができる。有機色素としては、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メロシアニン系色素、キサンテン系色素、トリフェニルメタン色素を用いることができる。シアニン系色素としては、具体的には、NK1194、NK3422（いずれも日本感光色素研究所（株）製）が挙げら

れる。メロシアニン系色素としては、具体的には、NK2426、NK2501（いずれも日本感光色素研究所（株）製）が挙げられる。キサンテン系色素としては、具体的には、ウラニン、エオシン、ローズベンガル、ローダミンB、ジブロムフルオレセインが挙げられる。トリフェニルメタン色素としては、具体的には、マラカイトグリーン、クリスタルバイオレットが挙げられる。

【0025】有機色素（分光増感色素）を導電体膜に吸着させるこのためには、有機色素を有機溶媒に溶解させて形成した有機色素溶液中に、常温又は加熱下に酸化物半導体膜を基板とともに浸漬すればよい。前記の溶液の溶媒としては、使用する分光増感色素を溶解するものであればよく、具体的には、水、アルコール、トルエン、ジメチルホルムアミドを用いることができる。

【0026】このようにして、本発明の有機色素増感型金属酸化物半導体電極（光電変換材料用半導体）を得る。

【0027】このようにして得られた基板上に、透明電極及び有機色素吸着金属酸化物半導体が形成された有機色素増感型金属酸化物半導体電極を用いて、太陽電池を作製する。すなわち、透明電極（透明性導電膜）をコートしたガラス板などの基板上に光電変換材料用半導体膜を形成して電極とし、次に、対電極として別の透明性導電膜をコートしたガラス板などの基板を封止剤により接合させ、これらの電極間に電解質を封入して太陽電池とすることができる。

【0028】本発明の半導体膜に吸着した分光増感色素に太陽光を照射すると、分光増感色素は可視領域の光を吸収して励起する。この励起によって発生する電子は半導体に移動し、次いで、透明導電性ガラス電極を通過して対電極に移動する。対電極に移動した電子は、電解質中の酸化還元系を還元する。一方、半導体に電子を移動させた分光増感色素は、酸化体の状態になっているが、この酸化体は電解質中の酸化還元系によって還元され、元の状態に戻る。このようにして、電子が流れ、本発明の光電変換材料用半導体を用いた太陽電池を構成することができる。

【0029】上記電解質（レドックス電解質）としては、 I^-/I_3^- 系や、 $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ 系、キノン／ハイドロキノン系等が挙げられる。このようなレドックス電解質は、従来公知の方法によって得ることができ、例えば、 I^-/I_3^- 系の電解質は、ヨウ素のアンモニウム塩とヨウ素を混合することによって得ることができる。電解質は、液体電解質又はこれを高分子物質中に含有させた固体高分子電解質であることができる。液体電解質において、その溶媒としては、電気化学的に不活性なものが用いられ、例えば、アセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレンカーボネート等が用いられる。対極としては、導電性を有するものであればよく、任意の導電性材料が用いられるが、 I_3^- イオン等の酸化型のレド

ックスイオンの還元反応を充分な速さで行わせる触媒能を持ったものの使用が好ましい。このようなものとしては、白金電極、導電材料表面に白金めっきや白金蒸着を施したもの、ロジウム金属、ルテニウム金属、酸化ルテニウム、カーボン等が挙げられる。

【0030】本発明の太陽電池は、前記酸化物半導体電極、電解質及び対極をケース内に収納して封止するが、それら全体を樹脂封止しても良い。この場合、その酸化物半導体電極には光があたる構造とする。このような構造の電池は、その酸化物半導体電極に太陽光又は太陽光と同等な可視光をあてると、酸化物半導体電極とその対極との間に電位差が生じ、両極間に電流が流れるようになる。

【0031】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明についてさらに詳述する。

【0032】[実施例1]

(1) 透明電極の作製

スパッタリング装置を用いて、透明電極膜を作製した。

【0033】 $5 \times 5 \text{ cm}$ のガラス基板(厚さ: 2 mm)上に、 100 mm φのITO(インジウムスズ酸化物)のセラミックターゲットを用い、アルゴンガスを 10 cc/分 、酸素ガスを 1.5 cc/分 で供給しながら、装置内の圧力を 5 mTorr に設定し、供給電力 500 W の条件で 5 分間 スパッタリングを行い、厚さ 3000 \AA のITO膜を形成した。表面抵抗は $10 \Omega/\square$ であった。

(2) 金属酸化物半導体膜の作製

電子ビーム加熱型真空蒸着装置を用いて、上記のITO透明電極ガラス上に酸化チタン薄膜を以下のようにして形成した。純度 99.99% の酸化チタンペレットを電子ビーム蒸着源に入れ、電流 250 mA の条件で蒸着させ、 3000 \AA の酸化チタン膜を形成した。

(3) 分光増感色素の吸着

シスージ(チオシアナト)ービス(2, 2'-ビピリジル-4-ジカルボキシレート-4'-テトラブチルアンモニウムカルボキシレート)ルテニウム(II)で表される分光増感色素をエタノール液に溶解した。この分光増感色素の濃度は $3 \times 10^{-4} \text{ モル/l}$ であった。次に、このエタノールの液体に、膜状の酸化チタンを形成した前記の基板を入れ、室温で 18 時間 浸漬して、本発明の金属酸化物半導体電極を得た。この試料の分光増感色素の吸着量は、酸化チタン膜の比表面積 1 cm^2 あたり $10 \mu\text{g}$ であった。

(4) 太陽電池の作製

前記の金属酸化物半導体電極を一方の電極として備え、対電極として、フッ素をドーブした酸化スズをコートし、さらにその上に白金を担持した透明導電性ガラス板を用いた。2つの電極の間に電解質を入れ、この側面を樹脂で封入した後、リード線を取付けて、本発明の太陽

電池を作製した。なお、前記の電解質は、アセトニトリルの溶媒に、ヨウ化リチウム、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、ヨウ素及びテーパーチルピリジンを、それぞれの濃度が 0.1 モル/l 、 0.3 モル/l 、 0.05 モル/l 、 0.5 モル/l となるように溶解したものをを用いた。得られた太陽電池に、ソーラーシュミレーターで 100 W/m^2 の強度の光を照射したところ、 V_{oc} (開回路状態の電圧)は 0.58 V であり、 J_{sc} (回路を短絡したとき流れる電流の密度)は 1.28 mA/cm^2 であり、FF(曲線因子)は 0.53 であり、 η (変換効率)は 3.96% であった。これは太陽電池として有用であることがわかった。

【0034】[実施例2] 金属酸化物半導体膜の作製

(2)を下記のように行った以外、実施例1と同様にして太陽電池を作製した。

(2) 金属酸化物半導体膜の作製

電子ビーム加熱型真空蒸着装置を用いて、上記のITO透明電極上に酸化チタン薄膜を以下のようにして形成した。純度 99.99% の酸化チタンペレットを電子ビーム蒸着源に入れ、電流 250 mA の条件で蒸着させ、 3000 \AA の酸化チタン膜を形成した。得られたものを、電気炉に入れ、 500°C で 30 分間 熱処理を行った。

【0035】得られた太陽電池に、ソーラーシュミレーターで 100 W/m^2 の強度の光を照射したところ、 V_{oc} (開回路状態の電圧)は 0.61 V であり、 J_{sc} (回路を短絡したとき流れる電流の密度)は 1.32 mA/cm^2 であり、FF(曲線因子)は 0.53 であり、 η (変換効率)は 4.26% であり、太陽電池として有用であることがわかった。

【0036】[比較例1] 金属酸化物半導体膜の作製

(2)を下記のように行った以外、実施例1と同様にして太陽電池を作製した。

(2) 金属酸化物半導体膜の作製

チタン粉末(P-25、日本アエロジル(株)製) 6 g を、脱イオン水 8 ml 、アセチルアセトン 0.2 ml 及び界面活性剤 0.2 ml を、均一に分散し、ITO透明電極上に塗布し、 500°C で 1 時間 焼成し、 $10 \mu\text{m}$ の厚さの半導体電極を得た。

【0037】この半導体の分光増感色素の吸着量は、酸化チタンの表面積 1 cm^2 当たり $10 \mu\text{g}$ であった。

【0038】得られた太陽電池に、ソーラーシュミレーターで 100 W/m^2 の強度の光を照射したところ、 V_{oc} (開回路状態の電圧)は 0.62 V であり、 J_{sc} (回路を短絡したとき流れる電流の密度)は 1.00 mA/cm^2 であり、FF(曲線因子)は 0.56 であり、 η (変換効率)は 3.50% であった。これは前記実施例の太陽電池に比較して、太陽電池として有用であるとは言えない。

【0039】

【発明の効果】以上から明らかなように、本発明の有機色素増感型金属酸化物半導体電極を有する太陽電池は、低温で簡易に得られる金属酸化物導電体膜を有する有機色素増感太陽電池であり、且つ太陽電池としての十分な性能を備えている。即ち、本発明の太陽電池は、特に色素吸着性に優れ、さらに高効率、高寿命の有機色素増感太陽電池である。

【図面の簡単な説明】

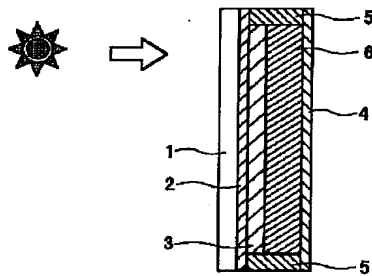
【図1】本発明の太陽電池の実施形態の一例を示す断面*

* 図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 透明電極
- 3 分光増感色素を吸着させた金属酸化物半導体膜
- 4 対電極
- 5 封止剤
- 6 電解質

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F051 AA01 AA09 BA13 CB12 CB15
 FA02 GA03 HA04
 5H032 AA06 AS06 AS16 BB05 EE07
 EE16 EE17 HH04